

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-024170

(43)Date of publication of application : 01.02.1986

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

H01M 8/02

(21)Application number : 59-146323

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 13.07.1984

(72)Inventor : MATSUMURA MITSUYA

YOSHIMURA MOTOMU

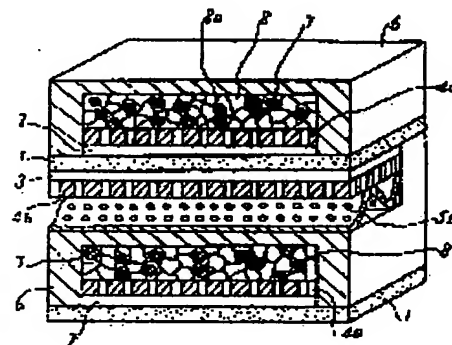
URUSHIBATA HIROAKI

(54) FUSED CARBONATE TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fuel cell allowing the uniform contact between a reforming catalyst and the reaction gas and the efficient utilization of the reforming catalyst, suppressing the activation deterioration of the reforming catalyst, and having the reforming catalyst body easy for handling by arranging in a fuel gas passage the reforming catalyst body fixed with a catalyst carried by a carrier in a porous body.

CONSTITUTION: A reforming catalyst 7 carried by a carrier is fixed in a reforming catalyst body 8. The fuel gas mainly consisting of hydrogen carbide and steam is fed to a porous reforming catalyst body 8 arranged on a fuel gas passage and is reformed into the fuel gas mainly consisting of hydrogen and carbon monoxide by the action of the reforming catalyst 7. The generated hydrogen and carbon monoxide is diffused through the space section of the reforming catalyst body 8 and is fed to a fuel gas side electrode 2 via a partition plate 4a to be dissipated, thus generating electric energy and byproduct thermal energy. Accordingly, the reforming catalyst 7 is fixed by a metal porous body 8a, thereby good diffusion of the reaction gas and generated gas is maintained, and the reforming catalyst can be efficiently utilized. In addition, the reforming catalyst 7 is formed in one body with the metal porous body 8a, and the handling is easy during assembling or the



1: 燃料ガス入口
2: 燃料ガス側電極
3: 燃料ガス側電極
4a: 隔壁板
5a: 燃料ガス側電極
6: 燃料ガス出口
7: 改質触媒
8: 改質触媒体
8a: 金属多孔質体

BEST AVAILABLE COPY

like.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]


[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

FUSED CARBONATE TYPE FUEL CELL

Patent number: JP61024170
Publication date: 1986-02-01
Inventor: MATSUMURA MITSUYA; YOSHIMURA MOTOMU;
 URUSHIBATA HIROAKI
Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP
Classification:
 - International: **H01M8/06; H01M8/14; H01M8/06; H01M8/14; (IPC1-7):**
 H01M8/02
 - european: H01M8/06; H01M8/06B2B; H01M8/14B2
Application number: JP19840146323 19840713
Priority number(s): JP19840146323 19840713

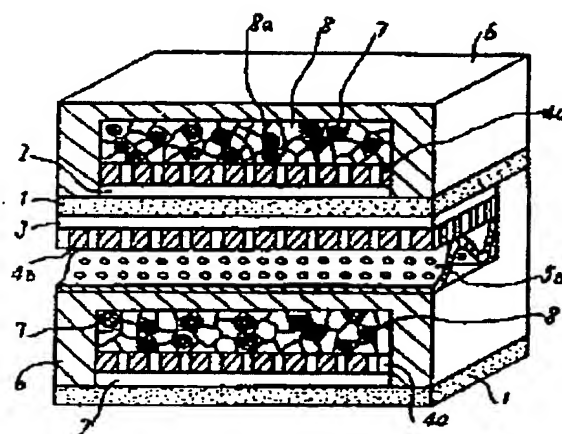
Also published as:

 US4618543 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP61024170

PURPOSE: To obtain a fuel cell allowing the uniform contact between a reforming catalyst and the reaction gas and the efficient utilization of the reforming catalyst, suppressing the activation deterioration of the reforming catalyst, and having the reforming catalyst body easy for handling by arranging in a fuel gas passage the reforming catalyst body fixed with a catalyst carried by a carrier in a porous body. **CONSTITUTION:** A reforming catalyst 7 carried by a carrier is fixed in a reforming catalyst body 8. The fuel gas mainly consisting of hydrogen carbide and steam is fed to a porous reforming catalyst body 8 arranged on a fuel gas passage and is reformed into the fuel gas mainly consisting of hydrogen and carbon monoxide by the action of the reforming catalyst 7. The generated hydrogen and carbon monoxide is diffused through the space section of the reforming catalyst body 8 and is fed to a fuel gas side electrode 2 via a partition plate 4a to be dissipated, thus generating electric energy and byproduct thermal energy. Accordingly, the reforming catalyst 7 is fixed by a metal porous body 8a, thereby good diffusion of the reaction gas and generated gas is maintained, and the reforming catalyst can be efficiently utilized. In addition, the reforming catalyst 7 is formed in one body with the metal porous body 8a, and the handling is easy during assembling or the like.



1: 電解質マトリクス	7: 改質触媒
2: 燃料ガス側電極	8: 改質触媒体
3: 還元ガス側電極	8a: 金属多孔質体
4a: 仕切り板	
4b: 仕切り板	
5a: 還元ガス側流路板	
6: セパレータ板	

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-24170

⑮ Int. Cl.⁴

H 01 M 8/06
8/02

識別記号

庁内整理番号

R-7623-5H
R-7623-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 溶融炭酸塩形燃料電池

⑯ 特 願 昭59-146323

⑰ 出 願 昭59(1984)7月13日

⑱ 発 明 者 松 村 光 家 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 吉 村 求 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 漆 畑 広 明 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 大岩 増雄 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

溶融炭酸塩形燃料電池

2. 特許請求の範囲

(1) 多孔質体中に、担体に担持された触媒が固着された改質触媒体を燃料ガス流路内に配置した溶融炭酸塩形燃料電池。

(2) 多孔質体は、金属多孔質体である特許請求の範囲第1項記載の溶融炭酸塩形燃料電池。

(3) 金属多孔質体は、発泡金属である特許請求の範囲第2項記載の溶融炭酸塩形燃料電池。

(4) 金属多孔質体は、ニッケル又はニッケル系合金である特許請求の範囲第2項又は第8項記載の溶融炭酸塩形燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、溶融炭酸塩形燃料電池、特にその改質触媒体の構造に関するものである。

(従来の技術)

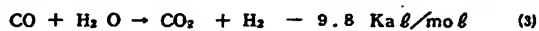
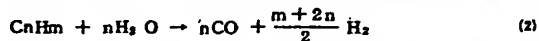
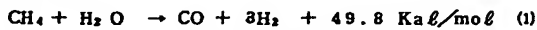
第4図は従来の改質触媒を用いた内部改質型溶

融炭酸塩形燃料電池を一部断面で示す斜視図である。

同図において(1)は電解質マトリクス、(2)は燃料ガス側電極、(3)は酸化ガス側電極である。(4a)は燃料ガス側電極(2)を支持し且つ後述する改質触媒を燃料ガス側電極(2)から分離する仕切り板である。(4b)は酸化ガス側電極(3)を支持する支持板である。(5a)、(5b)はそれぞれ燃料ガス側、酸化ガス側に反応ガス流路を形成するための燃料ガス側波板、酸化ガス側波板である。(6)は燃料ガス流路と酸化ガス流路とを分離し、且つ電解質マトリクス(1)、燃料ガス側電極(2)、酸化ガス側電極(3)より構成される単電池を複数積層する際に単電池を電氣的直列に接続する役目をするセパレータ板である。(7)は改質触媒である。上記改質触媒(7)は例えばアルミナ・マグネシアを主成分とする担体上にニッケルを担持させたもので、一般には数ミリ程度の大きさの球または円柱状のものが市販されている。

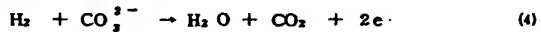
次に動作について説明する。炭化水素・スチー

ムを主成分とする燃料ガス、酸素と二酸化炭素を主要成分とする酸化ガスは十字流形式で溶融炭酸塩形燃料電池に供給され、それぞれ燃料ガス流路・酸化ガス流路に導入される。燃料ガス中の炭化水素は改質触媒(1)の作用により下式に示すように水素および一酸化炭素を主成分とする燃料ガスに変質される。反応全体としては吸熱反応であり、溶融炭酸塩形燃料電池で副生する熱エネルギーを直接利用する。



燃料ガス流路内で生成した水素・一酸化炭素、および酸化ガス中の酸素・二酸化炭素はそれぞれ仕切り板(4a)、支持板(4b)の孔部分を拡散し、燃料ガス側電極(2)、酸化ガス側電極(3)においてそれぞれ次式に示すような反応を起こす。

(燃料ガス側電極)



場合活性低下が起こるため、例えば仕切り板(4a)により直接の接触を避けている。しかし機器の振動時や電解質の補給時などにおいては改質触媒(1)と電解質との接触が起こりえる。その場合第1図に示すような改質触媒(1)が互いに接触するような構造においては改質触媒(1)の一部が電解質により濡れた場合でもそれが広い範囲にまで広がり、大きな活性低下をもたらすという欠点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

従来の改質触媒を用いた溶融炭酸塩形燃料電池は以上のように構成されているので、電解質の濡れに対して弱く、改質触媒と反応ガスとの均一な接触が難しく、また電池の組み立て時において取り扱いが面倒であるという欠点があった。

この発明は上記のような従来のものの欠点を除去するためになされたもので、改質触媒と反応ガスとの均一な接触即ち効率的な改質触媒の利用を実現し、電解質の濡れの伝播を防ぎ又取り扱いが容易な改質触媒体を有する溶融炭酸塩形燃料電池を提供するものである。

(酸化ガス側電極)



これらの化学・電気化学反応を通して燃料ガスの持っている化学エネルギーが電気エネルギーと副生する熱エネルギーとに変換される。先に述べたように副生する熱エネルギーの殆どがガス流路内において炭化水素の分解の反応熱に利用され大巾な熱効率の改善をもたらす、これが内部改質方式の特徴の一つとなっている。

先に述べたように一般に市販されている改質触媒は球または円柱状の粒子であるため例えば第4図に示すような形式で燃料ガス流路内に改質触媒(1)を充填保持する必要があった。しかしながらこのような形式では内部改質型溶融炭酸塩形燃料電池の組み立ての際に取り扱いが難しい。また改質触媒(1)の均一な充填が難しく改質触媒(1)と反応ガスとの接触が不均一になり、結果として有効な改質触媒(1)の利用が行えないという欠点があった。

また改質触媒(1)は本来電解質マトリクス(1)、燃料ガス側電極(2)に含まれている電解質と接触した

(問題点を解決するための手段)

この発明の溶融炭酸塩形燃料電池は、多孔質体中に、担体に担持された触媒が固着された改質触媒体を燃料ガス流路内に配置したものである。

(問題点を解決するための手段の作用)

この発明は、多孔質体中に、担体に担持された触媒が固着された改質触媒体を使用しているので、反応ガスおよび生成ガスの良好な拡散ができ、効率的な改質触媒の利用が可能であり、改質触媒が多孔質体と一体化されておるので組み立て時の取り扱いが容易である。又改質触媒同志が非接触の状態でも多孔質体に固着されているため、改質触媒同志の直接接触による電解質の濡れの伝播を防ぎ電解質の濡れによる改質触媒の活性低下を抑えることができる。

(実施例)

以下、この発明の一実施例を図について説明する。第2図はこの発明の主要部である改質触媒体(9)の一例を示す模式的斜視図である。改質触媒体(9)は多孔質体、この場合は金属多孔質体(8a)およ

び上記金属多孔質体(8a)内部に固着された改質触媒(7)より構成される。

この改質触媒(7)は、例えばアルミナ・マグネシアを主成分とする担体上にニッケルなどの触媒を担持させたものである。

第1図はこの発明の一実施例を示すもので、上記改質触媒体(8)を燃料ガス流路内に設置した熔融炭酸塩形燃料電池を一部断面で示す斜視図である。同図において、従来例同様(1)は電解質マトリクス、(2)は燃料ガス側電極、(3)は酸化ガス側電極、(4a)は仕切り板、(4b)は支持板、(5b)は酸化ガス側波板、(6)はセパレータ板である。(8)は改質触媒体であり、その内部に担体に担持された改質触媒(7)を固着している。

次にこの発明による改質触媒体(8)を用いた熔融炭酸塩形燃料電池の動作について説明する。炭化水素とスチームを主成分とする燃料ガスは、燃料ガス流路に配置された多孔性の改質触媒体(8)に供給され、改質触媒(7)の作用により(1)、(2)、(3)式に従い水素・一酸化炭素を主成分とする燃料ガスに

改質される。生成した水素・一酸化炭素は改質触媒体(8)の空間部分を拡散し、仕切板(4a)を経て燃料ガス側電極(2)に供給され、電気化学・化学反応(4)・(5)式に従い消費され、電気エネルギーと副生する熱エネルギーとを生み出す。

この発明の実施例においては、改質触媒(7)を多孔性の金属多孔質体(8a)により固着しているため、反応ガスおよび生成ガスの良好な拡散を保ち、効率的な改質触媒の利用が可能である。

また改質触媒(7)が金属多孔質体(8a)と一体化されており、組み立て時等の取り扱いが容易である。更には改質触媒(7)同志が非接触の状態で金属多孔質体(8a)により固着されているため、改質触媒(7)同志の直接接点による電解質の濡れの伝播を防ぎ、電解質の濡れによる改質触媒(7)の活性低下を最小限におさえることができる。さらに金属多孔質体(8a)の素材として特に電解質に濡れにくいニッケルまたはニッケルを主成分とする合金を利用することにより改質触媒(7)の電解質による濡れをより効果的に防ぐことができる。また電解質に対し

て安定なリチウムアルミネート(LiAlO_2)を担体とし触媒を担持させた改質触媒(7)を用いた改質触媒体(8)を利用することにより、より安定した触媒特性が得られる。

先に述べたように改質触媒体(8)の内部で反応ガスおよび生成ガスの良好な拡散を保つためには金属多孔質体(8a)の多孔率が重要であり、金属多孔質体(8a)の多孔率としては好ましくは50-99%が望ましく、孔径としては0.5 μm ~8 μm が望ましい。金属多孔質体(8a)としては焼結金属、発泡金属などが利用できるが、容易に大きな多孔率を実現できる発泡金属を用いる場合について以下その製法を説明する。

第8図は金属多孔質体として発泡金属を利用する場合の製造工程を示したものである。樹脂材料・発泡材料・改質触媒材料を発泡材料の発泡温度以下で混練し、発泡径を規制するために、圧力等の適切な条件で発泡材料の発泡温度以上で発泡材料を発泡させた後、樹脂を硬化させて、改質触媒材料が分散された発泡樹脂を成型する。例えば、樹

脂材料としてノボラック型のフェノール樹脂が100重量部、発泡材料がベンゼンスルホンヒドラジド6重量部、硬化剤がヘキサメチレンテトラミン12重量部、及び改質触媒40重量部(日揮化学社製、商品名N-189)を60℃で混練し、常圧120℃で加熱発泡させ180℃で硬化させて、改質触媒材料が分散された発泡樹脂を成型する。又樹脂材料としては、他にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン、及びポリスチレンなどを始めとする一般の発泡樹脂が用いられ、発泡材料としては、他に重炭酸ナトリウム、アゾ化合物、インシアネート、及びヘキサン、ベンゼン等の有機溶剤等の一般の発泡材料が用いられている。次に発泡樹脂の気泡部分の表面に無電解メッキにより導電処理を行う。次に電気メッキによりNiなどの金属を発泡樹脂の気泡部分の表面に析出せしめ、金属による骨格構造を形成する。最後に樹脂の分解温度例えば500℃以上で熱処理を行い樹脂を分解せしめ、金属の骨格構造即ち金属多孔質体(8a)およびそれにより閉じ込められた改質触媒(7)よりなる改質触

媒体(8)を得る。

なお上記製造工程では第8図における改質触媒材料として担体(触媒担体)上に既に触媒活物質を担持させた改質触媒(7)を用いる場合について述べたが、別の製造工程として第8図における改質触媒材料に相当するものとして触媒担体のみをまず用い、触媒活物質は第8図の導電処理工程においてまたは熱処理工程後にNi溶液に浸漬し析出させ担持させる方法も可能である。

なお、上記実施例では、改質触媒媒体を熔融炭酸塩形燃料電池の燃料ガス流路内部において改質反応を行う形式のものについて説明したが熔融炭酸塩形燃料電池のマニホルドの中に改質触媒媒体を装着してもよい。

〔発明の効果〕

以上のようにこの発明は、多孔質体中核、担体に担持された触媒が固着された改質触媒媒体を燃料ガス流路内に配置したので、改質触媒と反応ガスとの均一な接触ができ、そのため効率的な改質触媒の利用ができ、電解質の滲れの伝播を防いで改

質触媒の活性低下を抑え、又取り扱いが容易な改質触媒媒体を有する熔融炭酸塩形燃料電池を得ることができる。

4. 図面の簡単な説明

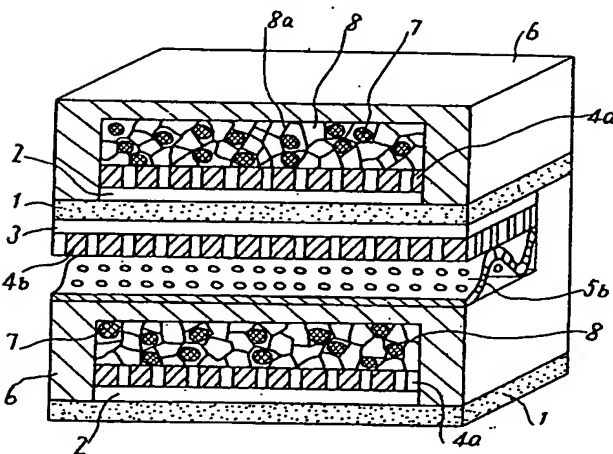
第1図はこの発明の一実施例の熔融炭酸塩形燃料電池を一部断面で示す斜視図、第2図はこの発明の主要部の改質触媒を模式的に示す斜視図、第8図はこの発明の主要部の改質触媒の製造工程を示す工程図、第4図は従来の熔融炭酸塩形燃料電池を一部断面で示す斜視図である。

図において、(7)は改質触媒、(8)は改質触媒媒体、(8a)は金属多孔質体である。

なお図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

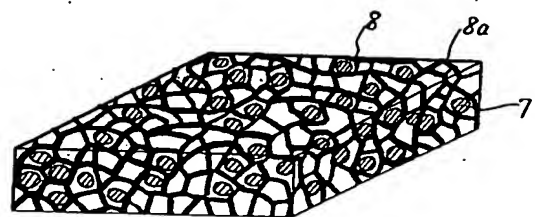
代理人 大岩 増雄

第1図

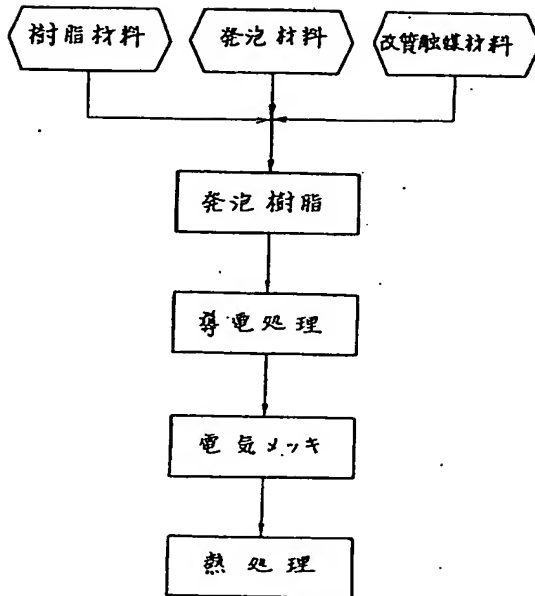


- | | |
|--------------|------------|
| 1: 電解質マトリクス | 7: 改質触媒 |
| 2: 燃料ガス側電極 | 8: 改質触媒媒体 |
| 3: 酸化ガス側電極 | 8a: 金属多孔質体 |
| 4a: 仕切り板 | |
| 4b: 支持板 | |
| 5b: 酸化ガス側電極板 | |
| 6: セパレータ板 | |

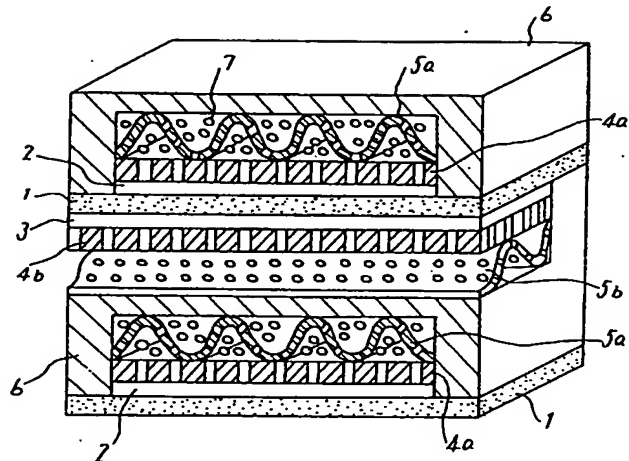
第2図



第 3 図



第 4 図



手続補正書 (自発)

昭和 59 年 9 月 3 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭 59-146828

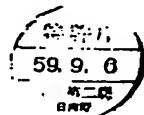
2. 発明の名称
溶融炭酸塩形燃料電池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
名 称 (601) 三菱電機株式会社
代表者 片山 仁 八 郎

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
三 菱 電 機 株 式 有 限 公 司
氏 名 (7375) 弁護士 大 岩 増 雄
(連絡先: (03) (213) 3421 特許部)

方式
審査 (坂島)

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

(2) 明細書の第8頁第10行および第12行の「 Ka/mol 」を「 $Kcal/\text{mol}$ 」とそれぞれ訂正する。

(3) 同、第5頁第4行の「第1図」を「第4図」と訂正する。

(4) 同、第6頁第8行、第7行、第7頁第1行および第11頁第17行の「固着された」を「固着または保持された」とそれぞれ訂正する。

(5) 同、第6頁第12行および第8頁第18行の「固着されている」をそれぞれ「固着または保持されている」と訂正する。

(6) 同、第7頁第14行および第8頁第7行の「固着している」をそれぞれ「固着または保持している」と訂正する。

(7) 同、第9頁第1行の「 $LiAlO_2$ 」を「 $LiAlO_3$ 」

と訂正する。

7. 添付書類の目録

補正後の特許請求の範囲を記載した書面

1 通

以 上

特許請求の範囲

(1)多孔質体中に、担体に担持された触媒が固着
または保持された改質触媒体を燃料ガス流路内に
配置した溶融炭酸塩形燃料電池。

(2)多孔質体は、金属多孔質体である特許請求の
範囲第1項記載の溶融炭酸塩形燃料電池。

(3)金属多孔質体は、発泡金属である特許請求の
範囲第2項記載の溶融炭酸塩形燃料電池。

(4)金属多孔質体は、ニッケル又はニッケル系合
金である特許請求の範囲第2項又は第8項記載の
溶融炭酸塩形燃料電池。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.